

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2547243号

(45)発行日 平成8年(1996)10月23日

(24)登録日 平成8年(1996)8月8日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 J 9/00
// C 08 L 27:18

識別記号 C E W

F I
C 08 J 9/00

技術表示箇所
C E W A

(21)出願番号 特願昭63-260731

(22)出願日 昭和63年(1988)10月18日

(65)公開番号 特開平2-645

(43)公開日 平成2年(1990)1月5日

(31)優先権主張番号 1 1 0 1 4 5

(32)優先日 1987年10月19日

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 2 4 8 8 8 7

(32)優先日 1988年9月23日

(33)優先権主張国 米国(US)

(73)特許権者 99999999

ダブリュ.エル.ゴア アンド アソシエイツ, インコーポレイティド
アメリカ合衆国, デラウェア 19714,
ニューアーク, ペーパー ミル ロード
551, ピー.オ.ボックス 9206

(72)発明者 ウェーン ディー.ハウス

アメリカ合衆国, アリゾナ 86001, フラッグスタッフ, ルート 4
デビット ジェイ.マイヤー
アメリカ合衆国, アリゾナ 86322, キャンプ バーデ, エイチシー75, ボックス 2476

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

審査官 森川 聰

(54)【発明の名称】速回復性ポリテトラフルオロエチレンおよび該物質の製造法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】本質的にポリテトラフルオロエチレン(以後PTFEとする)からなり、フィブリルにより連結したノードの微細構造を有し、周囲温度において延伸されることができ次いでその延伸された長さの6%より大きく急速に回復することのできる多孔質成形品。

【請求項2】周囲温度において延伸されることができ次いでその延伸された長さの10%より大きく急速に回復することのできる請求項1記載の多孔質成形品。

【請求項3】周囲温度において延伸されことができ次いでその延伸された長さの15%より大きく急速に回復することのできる請求項1記載の多孔質成形品。

【請求項4】本質的にPTFEからなり、フィブリルにより連結したノードの微細構造を有し、実質的にすべての前記フィブリルが曲がった外観を有し、周囲温度において

10

2

延伸されることができ次いでその延伸された長さの5.5%より大きく急速に回復することのできる多孔質成形品。

【請求項5】周囲温度において延伸されることができ次いでその延伸された長さの10%より大きく急速に回復することのできる請求項4記載の多孔質成形品。

【請求項6】ノード及びフィブリルの微細構造を有する速回復性PTFE材料を製造する方法であって、PTFEの凝集体と液体滑剤との混合物の予備成形ビレットを押し出し、前記液体滑剤を除去し、次いで前記PTFEを35°Cから結晶融点の間の温度に保ちつつ長手方向に延伸し、この押し出されかつ延伸されたPTFEをフィブリルの方向に圧縮してその大きさを減少させ、前記PTFEをその圧縮状態に固定し、この圧縮されたPTFEを加熱し、そして最初の延伸方向に再延伸することを含む方法。

- 3
- 【請求項 7】ノードとフィブリルの微細構造を有しかつ5.5%を越える速回復性を有する多孔質ポリテトラフルオロエチレンチューブの製造方法であって、以下の工程
 a) 多孔質ポリテトラフルオロエチレンチューブをその当初の長さの50%未満に圧縮しあつ固定すること、
 b) このチューブを一定時間その圧縮かつ固定状態に保つこと、そして
 c) このチューブをその当初の長さまで延伸することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、回復の早い特性を有する多孔質ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)および該物質の製造方法に関する。このPTFE物質の微細構造は、フィブリルにより連続しているノードからなり、実質的にすべてのフィブリルは曲がったあるいは波状の外観を有する。この物質より製造された製品は特に医療分野における使用に適当であるが、例えば濾過並びに織物のような他の分野においても有効である。

強力な多孔質PTFE製品およびその製造方法は米国特許第3,953,566号に最初に記載された。そのような製品は多くの分野において広く許容されることがわかった。それらは、代用血管、パッチ材、縫糸および包帯として医療分野に用いられる。また、防水並びに通気性衣類、濾過、シーラントおよび包装の分野並びに製織および縫製用の糸およびフィラメントにおける使用も発見された。これらの製品はフィブリルにより連続したノードの微細構造を有する。

米国特許第3,962,153号は、とても細かい微細構造およびとても高い強度を有する多孔質PTFE製品並びに該製品の製造方法を開示している。米国特許第4,402,516号は、微細構造があらいが望む高い強度を有する多孔質PTFE製品を開示している。これらの特許に開示された製品は、米国特許第3,953,566号に開示されたものと同様フィブリルにより連続したノードの微細構造を有する。

上記特許の製品は、比較的非弾性である。適當な量を延伸した場合、変形し、もとの寸法に回復しない。

米国特許第4,443,511号は、弾性が改良された多孔質PTFEから一部なる積層布の製造方法を開示している。しかし、この特許は伸縮性積層製品の製造法のみを開示しているが、回復の速い特性を有する多孔質PTFEの提供法は教示していない。

医用補綴分野において、弾性を有するチューブ状製品に関して多くの特許がある。Liebigの米国特許第3,142,067号は、最終製品が弹性アコードイオン様の性質を示し、柔軟性を有し、曲げによりキンクがおこらないようその長さ全体に波形が付けられたダクロン(Dacron)製のチューブ状布を含んでなる人工血管を記載している。Tappの米国特許第2,836,181号はキンクあるいは圧潰に耐性を有するようチューブの長さ全体に波形が付けられたナイロンチューブを記載している。

本発明は、本質的にPTFEからなる物質より製造された成形品に関する。この成形品はフィブリルにより連続したノードの微細構造を有し、実質的にすべてのフィブリルは波形である。この成形品は約5.5%以上、好ましくは約15%以上の速い回復率を有する。

本発明の製品は、延伸し膨脹させ、結晶溶融点以上に加熱した多孔質PTFEを成形し、この製品を延伸により膨脹した方向と平行であるが反対方向に圧縮し、この製品を固定し、一定時間その結晶融点以上の温度に加熱し、冷却し、最初の延伸方向にほぼ最初の長さまで再び延伸することにより製造することが好ましい。

望ましい速い回復特性を有する多孔質PTFE製品の製造方法が提供される。本発明により製造される多孔質製品は、約5.5%より大きい速い回復特性、すなわちスプリング状の特性を有する点で従来の多孔質PTFEと異なる。さらに、本発明により製造される製品は、引張荷重を繰り返しうけてもよく、負荷および回復の連続サイクルとほぼ同じ速い回復を示す。

ここで規定する速い回復とは、この物質の延伸した長さと回復した長さの間の差である。延伸した長さは引張負荷におけるこの物質の長さであり、回復した長さは引張負荷解除5秒後に測定した物質の長さである。

本発明により製造された速回復性PTFEチューブの有する利点は、従来の多孔質PTFEチューブが示す以上に改良された曲げ特性である。またこのチューブは曲げにおけるキンク、収縮あるいは圧潰に対する耐性が改良されたことも示す。

本発明用の先駆物質を提供する多孔質PTFE物質は、米国特許第3,953,566号に記載の方法により製造される。
 30 この方法を用いて、液体滑剤を市販入手可能なPTFEの粉末と混合し、この混合物をラムタイプ押出機あるいは他のタイプの押出機により押し出す。次いで液体滑剤を除去した後、この物質を一軸、二軸あるいは多軸方向に早く延伸することにより膨脹させる。延伸後のこの物質をポリマーの結晶融点以上の温度に再延伸しながら加熱し、一定時間保つ。この時間および温度は、加熱する物質の量により異なる。通常、用いる温度が高くなれば時間は短くなる。強力な多孔質物質が製造される。一軸膨脹延伸した物質は、本質的に平行であり並びに直線であるフィブリルにより連続したノードの微細構造を有する。

本発明は二軸あるいは多軸膨脹延伸した製品に用いてもよいが、以下の記載は一軸膨脹延伸製品について記載する。

第1図は、第3,953,566号特許に記載の方法を用いて製造される一軸膨脹延伸PTFE物質の断面の略平面図である。顕微鏡下にみられるこの断面は、多くのフィブリル4により連結した多くのノード2を有することを示している。これはフィブリルの縦軸がすべて膨脹方向に対し実質的に平行であることを示している。

この先駆物質を延伸により最初に膨脹した方向と平行であるが反対の方向に圧縮する。圧縮の量は、成形品および望む生成物の性質により異なる。1つの実施態様において、しわになるあるいはけん縮はじめの直前までこの成形品を圧縮する。この実施態様において、この成形品は最初の長さの約1/2未満、好ましくは最初の長さの約1/4未満まで圧縮される。第2の実施態様は、しわあるいはけん縮を計画的に作るよう圧縮を続ける。第3の実施態様において、成形品をその最初の長さより短いが、1/2より長い程度にまで圧縮する。この第3のケースにおいて、速回復特性は先駆物質より大きいが、より圧縮した製品より小さい。パーセント圧縮は下式

$$C \% = \frac{[l_0 - l_c]}{[l_0]} \times 100$$

(上式中、 l_0 は先駆物質の最初の長さを表し、 l_c は圧縮した長さを表す)

より計算される。

次いでこの物質をその圧縮状態に固定し、オーブン内で約100～約400°C、最も好ましくは約380°Cのオーブン温度で加熱する。加熱は種々のタイプのオーブン内で行ってよい。圧縮製品を加熱する時間は様々であるが、少なくとも、温度が低くなれば製品を固定する時間は長くなる。加熱に必要な時間もオーブン温度、オーブンの種類、および物質の量により異なる。

加熱工程を用いることが好ましいが、この物質は室温において圧縮並びに固定した場合速回復特性を示す。しかし長期間、少なくとも数日固定しなければならない。

圧縮した物質を加熱した後、好ましくは約23°Cに冷却する。冷却は自然空気流により、または強制冷却により行われる。冷却後、固定を解除する。圧縮した多孔質PTFE製品の冷却前の固定解除は、この製品が速回復特性をいくらか損失する原因となる。次いでこの物質をほぼ最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸する。

結晶融点に加熱した多孔質PTFE物質として本発明用の出発物質を記載したが、それほど加熱しない多孔質PTFE物質も用いてよい。しかし、これらの物質は加熱処理物質にみられる速回復を示さないが、先駆PTFE物質が示すより大きい速回復を示す。

本発明の製品中のあらゆる長さのPTFEフィブリルは速回復現象を示すが、本発明の製品中のフィブリルは100 μm未満の平均長さを有することが好ましい。

速回復性を有する多孔質PTFEは、図面を参考にしてより理解されるであろう。第2図は、顕微鏡下にみられる本発明により製造された膨脹PTFEの断面の略平面図である。ノード12はフィブリル14により連結している。第1図のフィブリルとは異なることがわかるが、第2図において実質的にすべてのフィブリルは曲がったあるいは波状の外観を有する。第3図および第4図は、それぞれ従来技術の方法により製造されたおよび本発明により製造

されたPTFE物質の顕微鏡写真である。第3図は圧縮し、固定し、加熱処理し第4図に示された最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸した先駆物質チューブの顕微鏡写真である。

微細構造、特に実質的にすべてのフィブリルは外観が変化するが、肉眼で見た全体の外観は実質的に未変化のままである。第5図は先駆物質PTFEチューブ物質の壁断面の顕微鏡写真である。第6図は本発明の工程により加工されたPTFEチューブ物質の壁断面の顕微鏡写真である。この製品は先駆物質にみられる表面と同じ滑らかな表面を示す。本発明の1つの実施態様は、この物質の微細構造（外部表面およびチューブ用の外部並びに内部表面）が外観に明らかな変化を示さない。他の実施態様において、PTFE物質の外部表面および／または内部表面は、波形あるいは荒い表面を生ずるよう改良してよい。

本発明の方法により製造された最終製品は、例えばフィルム、膜、シート、チューブ、ロッド、およびフィラメントのような製品を含む。チューブを縦にスリットすることによりシートを製造してもよい。

20 チューブ、フィルム、膜、あるいはシートを含む多孔質速回復性物質はその疎水性を保ち、水蒸気に対し透過性であり、防水性および通気性とする。PTFEに帰因する公知の特性に加え新規速回復特性を有する複合構造を得るために、それらを他の物質と積層、含浸、および結合してよい。この速回復性PTFE製品は、例えば血管移植のような医療分野、布、並びに濾過分野に有効である。

すべてのテストに対しインストロン引張試験機を用いた。すべてのテストは23°C ± 2°Cの温度で行った。各サンプルを横に半分に切断し、一方を最大引張強度を測定するために用い、他方を速回復性を測定するため用いた。すべてのテストにおいて、500mm/minのクロスヘッド速度および150mmの掴み具分離を用いた。

150mmの掴み具分離には小さすぎ、掴み具内のサンプルのスリップを防ぐに十分であるサンプルに対し、クロスヘッド速度と掴み具分離の他の組み合わせを用いてもよいが最初の掴み具分離に対するクロスヘッド速度の比は3.33min⁻¹に等しい。最初の掴み具分離に対するクロスヘッド速度の比を一定に保つことにより、すべての引張テストは333%/minの伸長速度で行われる。

40 まず、このサンプル物質の1/2の最大引張力を測定した。これは標準空気作用コードグリップを用いるインストロンで行った。サンプルはグリップの末端から破壊した。最大引張力は、各例ごとにチューブ、ロッドおよびシートに対して測定した。シートの例に対し、シートを縦方向に半分に折り曲げ、コードグリップの間に入れた。

最大引張力の1%を加えるため、コードグリップを取り除き、空気作用平坦ゴム面グリップに代えた。サンプルの他の半分（各例ごとにチューブあるいはロッド形のいずれか、または折っていないシート）をこのグリップ

の間に入れ、前に測定した破壊力あるいは最大引張力の1%の引張負荷を前記のグリップ分離および伸長速度を用いて加えた。

最大引張力の1%におけるサンプルの長さ(l_t)はグリップ分離の距離として測定した。この他に、長さ(l_r)はインストロンのチャート記録機より測定した。

引張負荷が最大引張負荷の1%に達した直後に、サンプルを回復させるため低いインストロングリップをすぐ取り除く。引張解除後5秒後、試験機グリップの間にあるサンプルの長さ(l_r)を測定した。

次いでパーセント速回復率を下式

$$R\% = \frac{(l_t - l_r)}{(l_r)} \times 100$$

(上式中、 l_t は引張負荷におけるテストサンプルの長さを表し、 l_r は引張負荷解除後5秒で測定したテストサンプルの長さを表す)

より計算した。

先駆物質チューブの壁厚測定は、かみそりの刃でチューブサンプルの端から2.5cmの長さのサンプルを切り取ることにより行った。次いでこのサンプルを、外部の直径がチューブの内径に等しいステンレスマンドレル上に取り付けた。マンドレルの外部表面からチューブサンプルの切断末端の外部表面までの距離を測定するためプロファイルプロジェクターを用いて厚さの測定を行った。測定はチューブの周囲の約120°離れた3ヶ所で行った。サンプルの壁厚はこれら3ヶ所の測定の平均として求めた。

以下の例のテストサンプルのフィブリルの長さは200倍に拡大したサンプルの表面の写真をとることにより測定した。フィブリルの方向と平行に写真の中心の上下12mmに2本の平行な線をひいた。上部のラインの上の端に続いて、写真の左端から出発し、第1のフィブリルの長さとして第1のノードの右端から第2のノードの右端までの距離を測定した。

この方法で5回続けてフィブリルの長さを測定した。写真を180°回転し、第2のラインの上端に沿って5回フィブリルの長さを測定した。10回の写真測定の平均をサンプルの平均フィブリル長さとした。

壁厚およびフィブリル長さの測定の両方とも本発明の工程の前の先駆動物質に対し行った。

本発明に係る方法および製品を開示する以下の例は説明のみであり、本発明の範囲を限定しようとするもので

はない。

例1

速回復性膨脹PTFEチューブ

CD123微粉末PTFE樹脂(ICI Americaより入手)をPTFE樹脂1ポンドあたり150cm³のISOPAR M、無臭溶媒(Exxon Corporationより入手)と混合した。この混合物をチューブ状ビレットに圧縮し、約60°Cに加熱し、約240:1の縮小比を有するラム押出機内でチューブに押出した。250°Cの強制対流オーブン内で30分間乾燥することにより滑剤を押出物より除去した。次いで米国特許第3,953,566号に教示されている延伸方法を用いて延伸することによりこのチューブを膨脹させた。表1のサンプルチューブ1,2,3、および5を290°Cの強制対流オーブン内で約50%/秒の速度で8.4:1に膨脹した。これらのチューブは約35μmのフィブリル長を有していた。サンプルチューブ4は290°Cの温度の強制対流オーブン内で約160%/秒の速度で2.3:1に膨脹した。このチューブは約10μmのフィブリル長を有していた。サンプル5を除くすべてのチューブをその後393°Cで90秒間動対流オーブン内で加熱処理した。すべてのチューブは内径10mmを有していた。

各タイプの1本のチューブを対照サンプルとして保持した。対照あるいは先駆物質チューブのパーセント速回復測定を本発明の方法により加工したチューブと比較して表1に示す。

本発明により、チューブを外径10mmのステンレスマンドレル上に取り付けた。各チューブの一端を固定ワイヤーによりマンドレルに固定した。各チューブの他端をチューブの固定した端の方向に手で押し、このチューブを縦方向に圧縮した。各サンプルの圧縮のパーセントを上記式より計算し、表1に示す。各サンプルをしづを寄せないでまたは外部表面を破壊しないで均一に圧縮した。各チューブの固定されていない端を第2の固定ワイヤーでマンドレルに固定した。各チューブおよびマンドレルを、あらかじめ決めた時間およびオーブン温度(两者とも表1に示してある)で動対流オーブン内に入れた。各チューブおよびマンドレルをオーブンから取り出し、約23°Cに冷却した。固定ワイヤーを取り、チューブをマンドレルからはずした。各サンプルをその最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸し、少なくとも1時間回復させた。前記式を用いて各チューブについてパーセント速回復率を計算した。パーセント速回復率の結果を表1にまとめる。

サン プル	壁厚 (mm)	平均フィブリ長さ(μm)	結晶融点以上までの前熱処理	最大引張力の1%(kg)	%速回復率	速回復性チューブ			本発明の加工パラメータ 一	本発明のチューブの速回復特性
						%圧縮率	オープン温度(°C)	加熱時間(分)		
1	0.9	29	○	0.66	3.8	84	380	3	0.53	22.3
2	1.0	32	○	0.63	3.7	50	380	3	0.57	5.7
3	1.2	39	○	0.69	1.2	85	100	3000	0.63	16.9
4	1.1	10	○	0.88	3.3	66	380	3	0.68	19.5
5	0.7	31	×	0.38	3.2	72	300	10	0.28	5.8

例2

ロッド

W. L. Gore and Associates, Inc., Elkton, MDより市販入手可能な直径1/4インチのCORE-TEXジョイントシーラントのロッドを本発明の方法により加工する多孔質PTFE先駆物質として用いた。この物質はその結晶融点以上に加熱しなかった。

テストサンプルの一部を切り、先駆物質のパーセント速回復率を測定するため保持した。長さ300mmの第2のサンプルを内径0.21"の薄壁ステンレスチューブに入れ67%圧縮まで圧縮した。この圧縮をプラグ固定で保つ*

*た。サンプルをその圧縮状態に固定し、組立てを重力対流オープン内で約300°Cのオープン温度に15分間加熱した。組立てをオープンから取り出し約23°Cに冷却した。固定を解除し、サンプルをステンレスチューブから取り出した。このサンプルを手でその最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸し、1時間以上回復させた。対照サンプルおよび上記の本発明の工程により加工したサンプルの両方についてパーセント速回復性の測定を行った。測定および計算は、本発明書に規定のパーセント速回復性を用いて行った。結果を表2に示す。

サンプル	平均フィブリ長さ(μm)	最大引張力の1%(kg)	%速回復率	%圧縮率	オープン温度(°C)	加熱時間(min)	最大引張力の1%(kg)	本発明のロッドの%速回復率	
								テスト	%速回復率
対照ロッド	41	0.29	2.0	-	-	-	-	-	-
本発明	-	-	-	67	300	15	0.24	6.7	

例3

反復性

例1からの速回復性チューブ(サンプル1)を反復伸長したサンプルの%速回復性の範囲を測定するため10回延伸した。このサンプルをグリップが150mm離れたインストロン引張試験機のグリップの間に入れた。伸長速度333%/minを与えるためクロスヘッド速度を500mm/minにセットした。例1のサンプル1と同じ0.53kgの引張負荷を与えてクロスヘッドが停止するようインストロン機をプログラムした。最大引張力の1%でのサンプルの長さ(l₁)をグリップの間の距離を測定することにより決定した。この他に、長さ(l₁)はインストロンのチャート記録機より測定してもよい。クロスヘッドが停止した場合、インストロンの下のグリップをとり、サンプルを開放し、長さを回復させる。サンプルを下のインストロングリップより開放し5秒後、インストロンのグリップの間にあるサンプルの実際の長さl₂を測定し記録した。クロスヘッドを最初の位置にもどし、再び150mmに分離した。サンプルの同じ位置でインストロンの下のグリップの間にサンプルを固定した。最初の引張を加えて60秒後、0.53kgの引張を再び加え、全体のテストを繰り返した。合計10回を行い、l₁およびl₂を各回で測定し記録した。各引張ごとに前記のようにしてパーセント速回復率

を計算した。結果を表3に示す。

表 3

30	テスト	%速回復率
1		21.8
2		22.2
3		20.4
4		20.4
5		20.3
6		20.3
7		20.9
8		20.3
9		19.7
40	10	19.1

例4

平坦シート

例1の先駆物質チューブと同じ方法で製造した内径10mmのチューブを縦にスリットすることにより、膨脹PTFEの平坦な長方形のシートが得られた。これらのシートの1枚をそのパーセント速回復率を測定するため対照サンプルとして保持した。第7図を参照し、第2のサンプルシート21を約0.9mm離れた2枚の薄いステンレスプレート27および29の間に固定した。サンプルシート21の一端23を固定した。反対の端25をステンレスプレート31を用

いて固定した端の方向へ動かし、フィブリルの方向、すなわち延長した方向と平行ではあるが反対の方向にこのシートを圧縮した。この物質は83%圧縮した。この圧縮したサンプルを固定し、全体を重力対流オーブン内で温度約380°Cで約5分間加熱した。オーブンから取り出し * 表

サンプル	厚さ (mm)	平均フィブリル長さ(μm)	最大引張力 の1%(kg)	%速回復率	%圧縮率	オーブン温度(°C)	加熱時間(min)	最大引張力 の1%(kg)	%速回復率
対照	1.0	44	0.63	2.0	—	—	—	—	—
本発明	—	—	—	—	83	380	5	0.48	16.4

例5

速回復性膨脹PTFEチューブー フィブリル測定

例1のサンプル1, 2, 3、および4をさらに速回復性工程によりフィブリルに付与された曲げの量を調べることにより評価した。500倍で撮影したSEM写真（第8, 9, 10, 11, 12、および13図）は各サンプルの壁断面である。第8図および第9図はそれぞれ10μmおよび30μmのフィブリル長さを有する先駆物質サンプルの顕微鏡写真である。各サンプルはセグメントを切断し、十分な時間、この場合24時間緩和させて製造した。緩和状態は、サンプルセグメントが引張されていないあるいは圧縮されていない状態である。各サンプルを固定し、その緩和状態に保持した。

500倍の拡大率でSEM写真を取った。拡大率を決定する2つの重要な因子は、分解能およびフィブリルのサンプリングを含む。この写真はフィブリルの5～10の配列を示している。

顕微鏡写真は24mm離れた平行な下方へのラインを示し、写真のほぼ中心にフィブリルの方向と実質的に平行なラインが並んでいる。上部のラインに沿って左から右へ動くと、ノード間の距離「H」が引いたラインに最も近い最初の別のフィブリルの接点のノードの間の距離として測定される。この別のフィブリルは、その長さが見て区別できるものである。垂直の配列、距離「V」は距離「H」から最も遠いフィブリルまでの垂直の長さとして次に測定される。フィブリルが1回以上「H」と交差している場合、距離「V」は最大の垂直「V」測定の合計として決定される。フィブリルに対しV/Hの比が計算された。ラインに沿って右に動いて、「V」および「H」の測定が4個のフィブリルについて行われた。写真を180°回転させ、5個のフィブリルについてこの工程を繰り返した。「V」および「H」、並びにV/Hの平均値を、10個のフィブリルに対し計算した。測定結果を

* た後、全体を約23°Cに冷却し、シートサンプルをプレートの間から取り出した。このサンプルを最初の長さまで最初の延伸方向に再延伸し、1時間以上回復させた。パーセント回復率を測定し、前記式を用いて計算した。本発明および対照サンプルの両方を表4に示す。

サンプル	フィブリル長さ(μm)	先駆物質チューブV(μm)	先駆物質チューブH(μm)	先駆物質チューブV/H	本発明のチューブV(μm)	本発明のチューブH(μm)	本発明のチューブV/H
1	29	1.16	25.5	0.05	4.51	15.8	0.28
2	32	1.08	31.9	0.03	3.37	22.7	0.15
3	39	1.08	31.9	0.03	5.04	24.4	0.21
4	10	1.96	20.3	0.09	3.10	8.32	0.37

【図面の簡単な説明】

第1図は、従来技術の多孔質PTFEの微細構造の略図である。

第2図は、本発明のPTFEの微細構造の略図である。

第3図は、米国特許第3,953,566号に従って製造し一方に延伸した従来技術のPTFEの表面の顕微鏡写真（500倍）であり、纖維の形状の図面に代る写真である。

第4図は、本発明のPTFEの表面の顕微鏡写真（500倍）であり、纖維の形状の図面に代る写真である。

第5図は、従来技術のPTFEの壁断面の顕微鏡写真（20倍）であり、纖維の形状の図面に代る写真である。

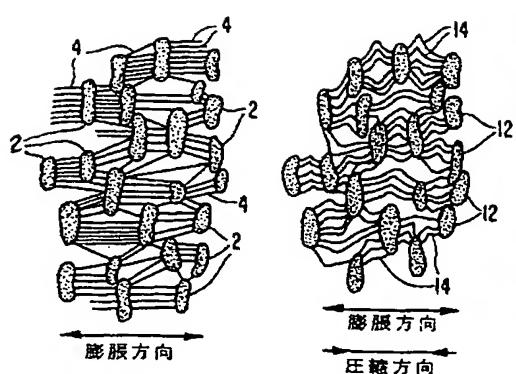
第6図は、本発明により製造されたPTFEの壁断面の顕微鏡写真（20倍）であり、纖維の形状の図面に代る写真である。

第7図は、例4の圧縮法の略図であり、纖維の形状の図面に代る写真である。

第8図および第9図は、従来技術のPTFEの壁断面の顕微鏡写真（500倍）であり、纖維の形状の図面に代る写真である。

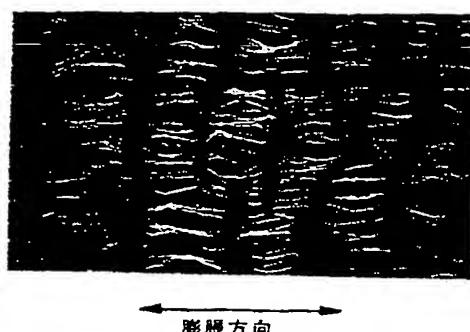
第10, 11, 12および13図は、例1、表1中のサンプル1, 2, 3および4のPTFEの壁断面の顕微鏡写真であり、纖維の形状の図面に代る写真である。

【第1図】



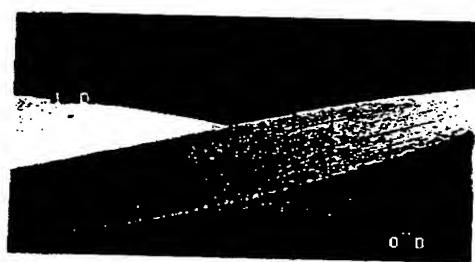
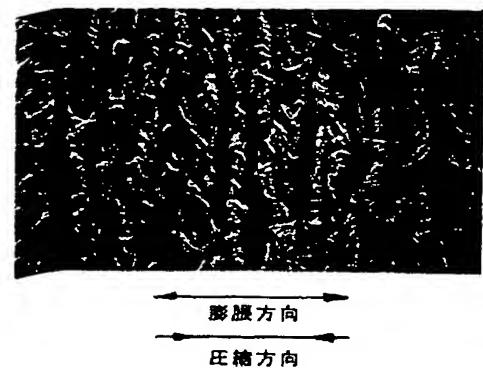
【第2図】

【第3図】

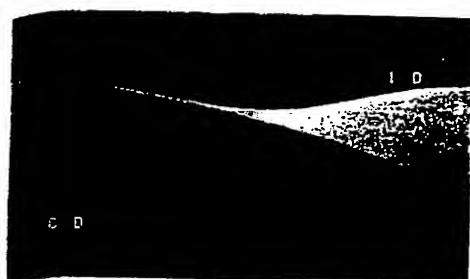


【第4図】

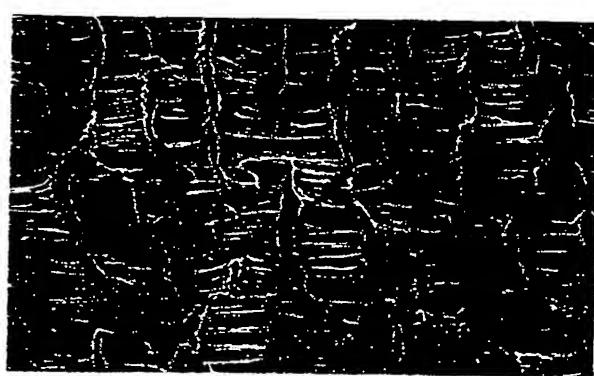
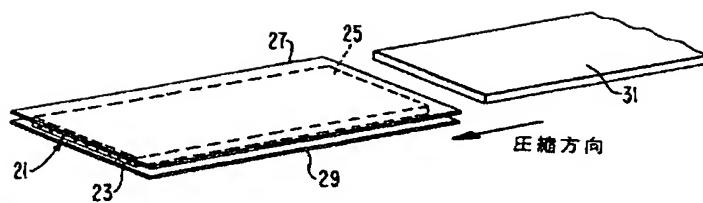
【第5図】



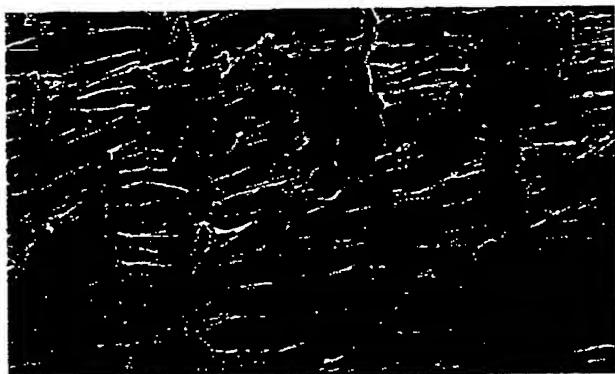
【第6図】



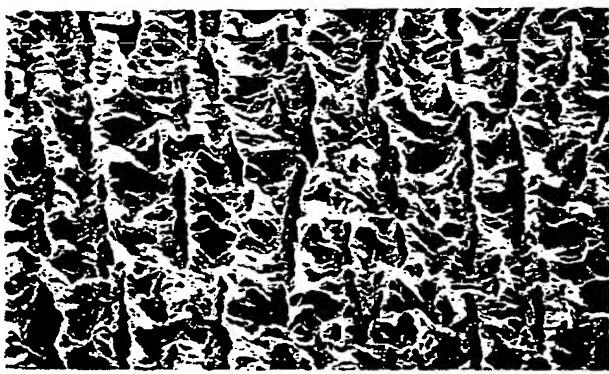
【第7図】



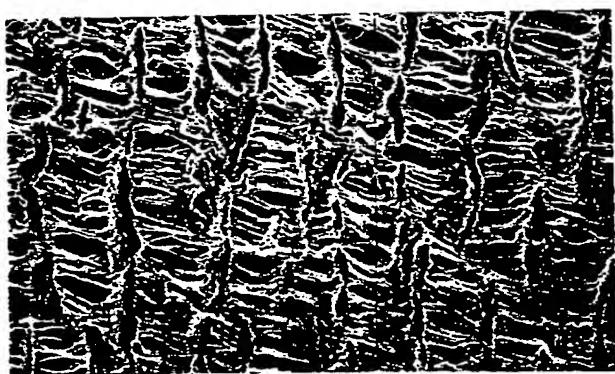
【第 9 図】



【第 10 図】



【第 11 図】



【第 12 図】



【第 13 図】

